
Caractérisation électrochimique d'une membrane Nafion longuement utilisée comme séparateur dans une pile à combustible microbienne

M. Charef^{*}, M. Kameche^{*1}, H. Hamani et C. Innocent²

¹ Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux, USTO-MB, Oran

² Institut Européen des Membranes, UM2, Montpellier, France

kameche@hotmail.com

Résumé : Les Piles à Combustible Microbiennes (PCM) sont des sources d'énergie renouvelables utilisant des bactéries (microbes) pour convertir l'énergie chimique en énergie électrique. Les éléments les plus importants sont les électrodes et la membrane séparant les deux compartiments : anodique et cathodique. La membrane est un polymère échangeur de cations; il est constitué d'une matrice polymère fonctionnalisée par des entités ioniques. La membrane se présente sous la forme d'un film de macromolécules fonctionnalisées ; le plus souvent la matrice consiste en un polymère hydrophobe (le polysulfone, ponté pour former une trame plus résistante). La fonctionnalisation par les entités ioniques fixe sa perméabilité [1]. Dans la pile, les électrodes acheminent les électrons d'oxydation ou de réduction tandis que la membrane permet la conduction ionique. Dans notre présent travail, nous étudions le transfert de matière à travers la membrane, issue de l'oxydation du combustible au niveau de la bio-anode (carbone graphite sur lequel est déposé un bio-film de terreau de jardin). Le choix est focalisé sur une membrane Nafion utilisée durant une longue durée dans la PCM, pour voir si ses propriétés de transport ont été préservées. Pour ce faire, nous procédons à sa caractérisation physico-chimique afin d'optimiser les paramètres de transport donnant une bonne conduction ionique et par conséquent une pile à combustible biologique débitant une énergie renouvelable relativement importante. Les paramètres de transport étudiés sont le nombre de transport du contre-ion déterminé par la méthode de Hittorf et les courbes courant-tension déterminées par la méthode électrochimique de voltampérométrie. Les résultats obtenus jusqu'à présent avec cette membrane échangeuse de cations avant et après utilisations dans la pile à combustible biologique, montrent que le dépôt du bio-film sur la surface membranaire diminue entre 10 à 20% de ses performances après 10 mois de fonctionnement.

Mots clés : noifan utilisée ; Hittorf ; Voltampérométrie ; Pile à Combustible Microbienne.

1. Introduction

La diminution des ressources en énergies fossiles et la demande de sources d'énergie moins polluantes ont conduit la recherche à s'orienter vers le développement de nouveaux moyens de production d'énergie. Les PCM représentent, aujourd'hui, un enjeu considérable dans le cadre du développement des énergies renouvelables peu polluantes. Les nouvelles sources alternatives de production d'énergie utilisent les techniques électrochimiques pour produire de l'électricité (piles à combustible). Le développement important de ces piles à combustible capables de générer de l'électricité à partir de l'oxydation de combustible (hydrogène, méthanol...) et de la réduction d'un comburant (l'oxygène) démontre les potentialités des techniques électrochimiques pour la production d'énergie. Il est toutefois nécessaire d'utiliser des catalyseurs aux électrodes afin d'augmenter la vitesse des réactions électrochimiques. L'inspiration par des systèmes développés par le monde biologique démontre actuellement tout son intérêt. Le développement de bio-piles à combustible, qui associent les réactions biochimiques à la production d'électricité, est une voie en plein essor. La PCM élaborée, utilise le lixiviat comme source de micro-organismes, pour le développement d'un bio-film électro-actif (bio-catalyseur) à l'anode qui catalyse la réaction d'oxydation du combustible [2]. La membrane utilisée dans la Pile à Combustible Microbienne (PCM) doit être caractérisée pour voir son efficacité et sa fiabilité dans la bio-pile [3,4].

2. Principe de fonctionnement d'une PCM

Le principe de fonctionnement de la PCM a été bien décrit par les références [5,6]. Son schéma est bien illustré par la figure 1. Le montage utilisé ainsi que l'évolution du courant débité au cours du temps sont illustrés par les figures 1-3. A l'issue d'un fonctionnement de 10 mois, nous avons pensé à voir si la membrane Nafion utilisée a préservé ses propriétés de transport, pour la réutiliser dans une nouvelle PCM. C'est la raison pour laquelle, nous lui avons effectuée une caractérisation électrochimique.

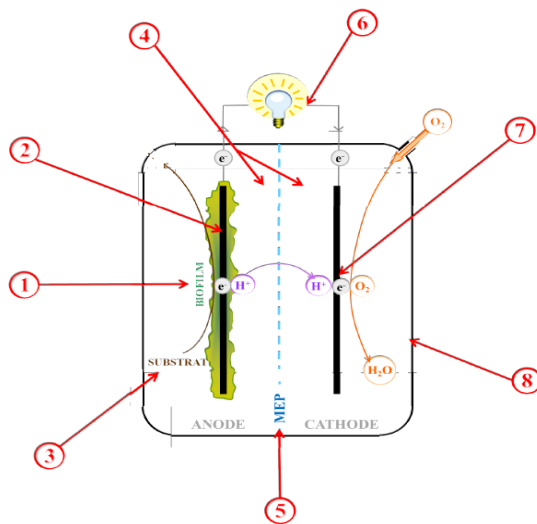


Figure.1 Schéma de principe de la PCM : 1. Biofilm, 2. Anode, 3. Substrat, 4. Electrolytes, 5. Membrane, 6. Circuit extérieur, 7. Cathode, 8. Bio-réacteur électrochimique [7]

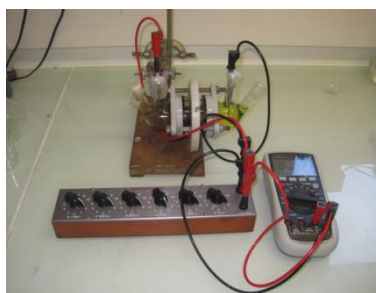


Figure.2 Montage expérimental de la PCM [8]

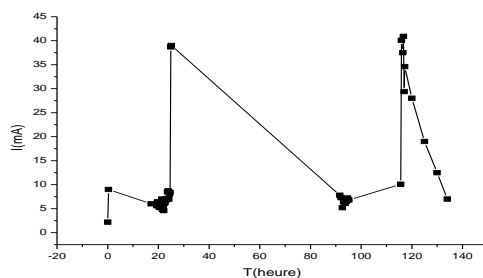


Figure.3 Evolution du courant débité par la PCM au cours du temps

Figure.3 représente l'évolution typique du courant débité par la PCM de lixiviat composé d'un sol pollué, riche en micro-organismes. Au début de son fonctionnement la PCM affiche un faible courant qui augmente après ajout du combustible (en général l'acétate de sodium). En effet, le bio-film bactérien composé de microorganismes (microbes), dégrade la matière organique en l'oxydant et enfin en générant des électrons. Ces derniers sont récupérés par la bio-anode et sont transférés vers le milieu extérieur pour alimenter un dispositif électronique de faible densité de courant tel qu'un stimulateur cardiaque (pacemaker). Les pics observés sur la figure, correspondent à l'augmentation de la valeur du courant débité, après ajout du combustible. Dans cette figure, nous nous limitons uniquement à l'évolution de la PCM pendant une durée de 140 heures, mais celle que nous caractérisons, avait fonctionné pendant 10 mois soit 7200 heures; d'où l'intérêt et l'avantage d'utilisation de cette bio-pile comme énergie renouvelable et durable.

3. Membrane Nafion Utilisée (MNU) dans la PCM

Sur les figures 4-5, nous donnons respectivement les images de la membrane Nafion et celle utilisée avec succès durant 10 mois dans la PCM. Visiblement, sur l'image de la Nafion utilisée, nous observons des changements physiques en l'occurrence une tache noire due à la dégradation de l'électrode de feutre de carbone et aussi du lixiviat du milieu ; le bio-film se dépose sur la surface de la membrane. Cependant, pour les changements chimiques, nous devrions procéder à une caractérisation physico-chimique. Pour cela, nous avons fait appel aux deux méthodes électrochimiques, à savoir la voltampérométrie et le nombre de transport par la méthode de Hittorf. La première se base sur la polarisation de concentration au voisinage de la membrane, tandis que la deuxième, elle se base sur le transfert de matière selon la loi de Faraday.



Figure.4 Image de la MN



Figure.5 Image de la MNU

4. Caractérisation par la méthode voltampérométrique des deux membranes : Nafion (MN) et Nafion (MNU) utilisée pendant 10 mois dans une PCM

Nous faisons l'étude voltampérométrique des deux membranes, en contact de diverses solutions électrolytiques aqueuses. Cette étude expérimentale est fondée sur l'enregistrement des variations de la différence de potentiel de part et d'autre de la membrane, pour chaque valeur de l'intensité du courant limite appliqué [9, 10]. Le dispositif expérimental dédié aux courbes courant-tension, est décrit par la figure.6

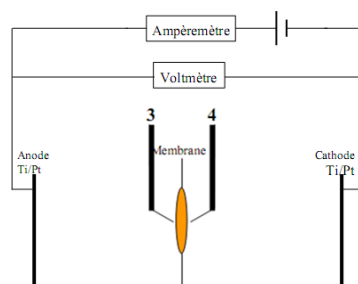


Figure.6 Dispositif expérimental de mesure des courbes Courant-Tension de la membrane Nafion [9, 10]

5. Résultats et discussions

5.1. Courbes Courant-Tension des deux membranes

Les courbes Courant-Tension ont été effectuées avec trois électrolytes différents ; les deux sels métalliques CuSO_4 et Na_2SO_4 et l'acide H_2SO_4 . Les courbes courant-tension avec les trois électrolytes présentent l'allure typique, à savoir un comportement Ohmique linéaire dans la première région, un plateau (deuxième région) correspondant au courant limite et une reprise linéaire de la troisième région, dû à la dissociation de l'eau. Le choix des deux solutions métalliques est justifié par la présence probable de substances métalliques dans le lixiviat d'un sol pollué. Quant à l'acide est justifié par la production des protons lors de la dégradation de la matière organique par les bactéries. Il est tout à fait clair que la polarisation de la concentration est rapidement atteinte avec les métaux (notamment le cuivre d'électrovalence 2) contrairement au proton. C'est la raison pour laquelle la valeur du courant limite avec l'acide est presque toujours élevée, comme s'est indiqué dans le tableau 1. En outre, l'utilisation de la membrane pendant une durée de 10 mois, a assez diminué la valeur du courant limite et par conséquent a accentué le phénomène de polarisation. Les sites fonctionnels de la membrane sont peut être colmatés et pourront détériorer ses propriétés de transport et diminuent par conséquent le rendement énergétique de la PCM.

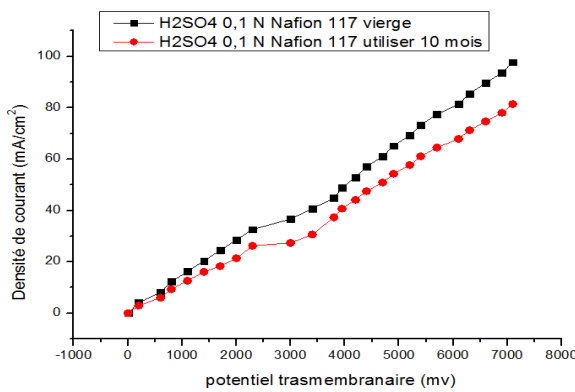


Figure.7 Courbes Courant-Tension des deux membranes MN et MNU en présence du H_2SO_4

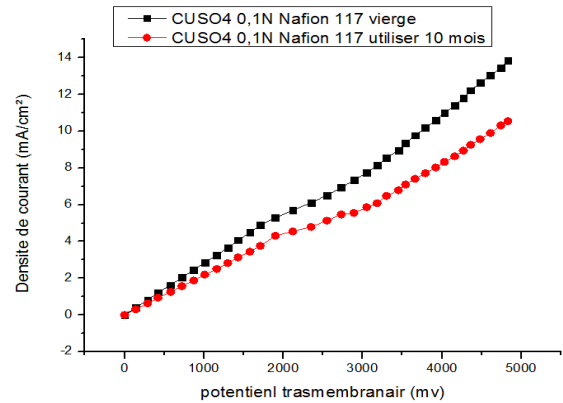


Figure.8 Courbes Courant-Tension des deux membranes MN et MNU en présence de CuSO_4

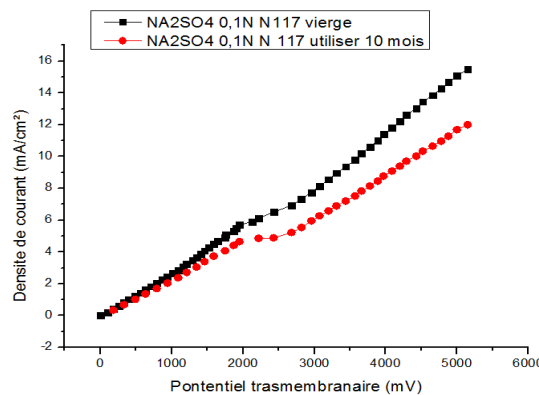


Figure.9 Courbes Courant-Tension des deux membranes MN et MNU en présence de Na_2SO_4

Courant limite (mA/cm ²)	H ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄	CuSO ₄
MN	32.59	7.83	5.24
MNU	26.23	4.92	4.31

Tableau.1 Valeurs des courants limites des deux membranes en utilisant un acide et deux solutions aqueuses métalliques (de même co-ion SO₄²⁻)

5.2. Caractérisation de la MN par la mesure du nombre de transport par la méthode de Hittorf

Nous étudions le transfert de matière au travers des deux membranes par la mesure du nombre de transport par la méthode de Hittorf. Cette dernière consiste à mesurer le nombre de transport du cation à travers la membrane avant et après utilisation [11].

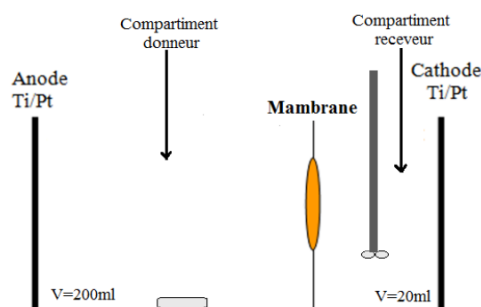


Figure.10 Dispositif expérimental de mesure du nombre de transport Hittorf

électrolyte	Nombres de transport des cations métalliques
Na ₂ SO ₄	$t_{Na^+} = 0.83$
CuSO ₄	$t_{Cu^{2+}} = 0.59$
CuSO ₄ + H ₂ SO ₄	$t_{Cu^{2+}} = 0.21$

Tableau. 2 : Valeurs des nombres de transport des contre-ions métalliques al servart ua MN [12],

Dans une étude faite auparavant avec la membrane Nafion [12], le nombre de transport du sodium est plus élevé par rapport à celui du zinc; nous attribuons cette élévation à la différence de valence. La Nafion présente donc une perméabilité préférentielle vis-à-vis du cation métallique monovalent. Toutefois, lorsque le cation métallique est en compétition avec le proton, ce dernier a plus de priorité par rapport au cation métallique. La membrane est plus perméable au H⁺ qu'au cation métallique. Vraiment, cette perméabilité n'est pas assez suffisante pour pouvoir les séparer. Ceci peut être expliqué par le fait que, lorsque la charge du contre-ion augmente, ce dernier a tendance à attirer plus de molécules d'eau ainsi son rayon ionique hydraté devient important en provoquant la diminution de sa mobilité (son transport) dans la solution et à travers la membrane. Donc, ces résultats concordent parfaitement avec ceux obtenus avec la méthode voltampérométrique. Ceci, peut nous conduire à la conclusion suivante : l'effet de charge est plus prononcé par rapport à l'effet de masse [13]. Pour la membrane utilisée pendant une longue durée dans une PCM, l'expérience du nombre de transport n'a pas encore été effectuée, car nous avons pensé d'utiliser de préférence une autre membrane utilisée pendant 10 mois dans une nouvelle PCM, et dans les mêmes conditions opératoires. Ceci est envisagé dans la prochaine expérience, pour confirmer définitivement la

perte de performance de la membrane après un long usage. Nous laissons ce travail complémentaire en perspectives.

6. Conclusion

L'utilisation de la membrane Nafion dans une PCM est très utile puisqu'elle permet un bon transfert protonique mettant en liaison les deux compartiments anodique et cathodique de la bio-pile. Toutefois, l'utilisation de la membrane pendant un temps assez long, accentue le phénomène de polarisation et diminue par conséquent son efficacité de transport au sein de la PCM. Dans le cas où nous assumons que les résultats des courbes courant-tension des deux membranes MN et MNU ne sont pas assez différents et significatifs, nous devrions confirmer la déficience de transfert de matière au travers de la membrane MNU, avec la mesure du nombre de transport du contre-ion par la méthode de Hittorf. Néanmoins, il est préférable de régénérer la membrane utilisée après avoir longuement utilisé, ou carrément utiliser une nouvelle membrane Nafion.

Références

- [1] : M. Kameche, *Thèse de doctorat d'Etat, USTO-MB*, (2002), « Etude électrochimique du transport dans les solutions électrolytiques organiques et à travers les membranes échangeuses d'ions »
- [2]: J. Champavert, *Thèse de doctorat, Université Montpellier 2*, (2016), « Développement d'électrodes modifiées et d'un bio-réacteur électrochimique à flux continu pour une application aux biopiles microbiennes »
- [3]: J. S. Park, J. H. Choi, J. J. Woo and S. H. Moon, *J. Colloid and Interface Science*, (2006), 300, 2, pp.655-662, "An electrical impedance spectroscopic (EIS) study on transport characteristics of ion-exchange membrane systems"
- [4]: D. R. Bond, D. R. Lovely, *Applied. Environ. Microbiol.*, (2003), 69(3):1548-1555, "Electricity production by *Geobacter sulfurreducens* attached to electrodes"
- [5] : B. Cercado Quezada, *Thèse de doctorat, Institut Polytechnique de Toulouse*, (2009), « Traitement de déchets issus de l'industrie agro-alimentaire par pile à combustible microbienne »
- [6] : G. Merle, *Thèse de doctorat, Université Montpellier 2*, (2008), « Conception d'électrodes enzymatiques pour l'élaboration de biopiles glucose/oxygène »
- [7] : M. Charef, *Thèse de doctorat université USTO-MB*, (2015) , « Spectroscopie d'impédance appliquée à la caractérisation des membranes utilisées dans la pile à combustible microbienne »
- [8] : D. Selloum, *Thèse de doctorat université Sétif 1*, (2013) , « Développement de Matériaux d'Electrodes pour Biopiles à Combustibles »
- [9] : H. Hamani, *Thèse de Magister université des sciences et de la technologie d'Oran Mohamed-Boudiaf*, (2006) « Membranes échangeuses d'ions : caractérisation physicochimique d'une membrane Echangeuse de cation modifiée chimiquement avec un polymère conducteur »
- [10] :S. Laribi, *Mémoire de magister, (2012), Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed- Boudiaf*, « Etude de la conduction protonique de la membrane Nafion »
- [11] : H. Hamani, *Thèse de Doctorat en chimie USTO-MB*, (2012), « Electrochimie des membranes échangeuses d'ions modifiées à conduction mixte ionique et électronique »
- [12] : M. Kameche, F. Xu, C. Innocent, G. Pourcelly and Z. Derriche, *Separation Purification Technology*, (2007), 52, pp.497-503, "Characterization of Nafion 117 modified chemically with a conducting polymer : An application to demineralisation of sodium iodide organic solutions"
- [13]: H. Boulehdid, *Thèse de doctorat, Université libre de Bruxelles*, (2008) « Elaboration et caractérisation d'une membrane cationique monosélective par modification chimique d'un film ETFE »